



5

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑩ DE 195 24 198 C 1

⑳ Aktenzeichen: 195 24 198.3-45
㉑ Anmeldetag: 3. 7. 95
㉒ Offenlegungstag: —
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 13. 3. 97

⑥1 Int. Cl.⁶:
B 05 D 7/16
C 23 F 15/00
C 25 D 13/06
C 08 F 20/04
C 08 F 220/04
C 09 D 5/08
C 09 D 133/02
// (C08F 220/04,
222:02,212:00,220:10,
222:10) (C09D
133/02,161:06,
161:24,163:00)B62D
29/04

DE 195 24 198 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:
Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,
DE

㉕ Erfinder:
Flammer, Ute, Dipl.-Chem. Dr., 71404 Korb, DE;
Mezger, Fritz, Dipl.-Chem. Dr., 89079 Ulm, DE; Keller,
Anja, Dipl.-Ing. (FH), 89134 Blaustein, DE; Funke,
Werner, Prof. Dr., 71229 Leonberg, DE

㉖ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
GAO, Z., YAMABE, H., MAROLD, B., FUNKE, W.:
»Verbesserung der Naßhaftfestigkeit organischer
Beschichtungen auf Stahloberflächen« in DE-Z
'farbe + lack'98 (1992), S. 917 ff;
DICKIE, R.A.: »Paint Adhesion, Corrosion Protection,
and Interfacial Chemistry« in 'Progress in Organic
Coatings' 25(1994) 3-22;
JIN, X.H., GOWERS, K.R., SCANTLEBURY, J.D.: »The
Effect of Environmental Conditions on the Adhesion
of Paint to Metals« in JOCCA 1988 (3), S. 78 ff;

㉗ Lackiertes Blechbauteil, insbesondere Fahrzeugkarosserie, mit einer korrosionsschützenden Haftschrift auf Basis von Polysäuren und Verfahren zum Aufbringen einer solchen Haftschrift

㉘ Die Erfindung betrifft eine lackierte Karosserie mit einer Schicht einer Polysäure unter der Lackierung unmittelbar auf der Karosserieoberfläche und ein Verfahren zum Aufbringen einer solchen Schicht auf die Karosserie vor deren Lackieren. Dabei wird die Karosserie gereinigt, entfettet und anschließend in ein Bad der Polysäureschicht eingetaucht und die daraus niedergeschlagene Schicht stabilisiert. Um ohne Qualitätseinbußen bezüglich der Naßhaftfestigkeit der Lackierung und der korrosionsschützenden Wirkung der Phosphatier-/KTL-Schicht diese Schicht mit ökologisch geringeren Nachteilen bzw. Folgekosten aufbringen zu können, werden erfindungsgemäß als schützende Haftschrift Polysäuren verwendet, die aus Homo- oder Copolymeren von Doppelbindungen enthaltenden Carbonsäuren oder funktionellen Carbonsäureestern bestehen. Die verwendeten Polysäuren sind zur Steigerung der Korrosionsschutzwirkung wahlweise mit Polymeren in der Glasktemperatur über 100°C, wie z. B. Phenol-, Harnstoff- oder Epoxidharzen und/oder mit niedermolekularen Carbonsäuren mit zwei bis dreißig Kohlenstoffatomen in der Kohlenstoffkette kombiniert. Das Stabilisieren der anodisch niedergeschlagenen Korrosionsschutzschicht erfolgt durch Einbrennen bei etwa 100 bis 150°C. Die Polymere der Korrosionsschutzschicht können mittels funktioneller Gruppen, die nicht an das Substrat adsorbiert sind, inter-/intramolekular der zur nächsten Lackschicht vernetzt werden.

DE 195 24 198 C 1

Beschreibung

Die Erfindung geht aus von einem lackierten Blechbauteil, insbesondere einer Fahrzeugkarosserie, mit einer Schicht einer korrosionsschützenden Haftschrift unter der Lackierung unmittelbar auf der Blechoberfläche nach dem Oberbegriff von Anspruch 1 und sie geht ferner aus von einem Verfahren zum Aufbringen einer solchen Haftschrift nach dem Oberbegriff von Anspruch 4.

Nachfolgend ist in diesem Zusammenhang stets von "korrosionsschützender" Schicht die Rede, wobei dies als Oberbegriff für eine die Korrosion verlangsamende und für eine die Korrosion verhindernde, also korrosionsinhibierende Wirkung verstanden sein soll.

Üblicherweise werden Karosserien vor dem Lackieren heute mit einer Phosphatierungsschicht in einer Lagenstärke von etwa 2 µm versehen. Anschließend wird die erste organische Schicht elektrophoretisch in einem Tauchlackierbad aufgebracht. Diese Art des Schichtaufbaues liefert eine gut haftende Lackierung und einen guten Korrosionsschutz aufgrund von Zusatzstoffen im KTL-Lack. Nachteilig daran ist jedoch, daß in den aufgrund der Phosphatierung anfallenden Abwässern ökologisch bedenkliche Nickelsalze und in den aufgrund der kataphoretischen Tauchlackierung anfallenden Abwässern ökologisch bedenkliche Bleisalze anfallen, die in aufwendiger Weise aus den Abwässern herausgeholt und in Form von Schlämmen aus Schwermetalloxiden als giftiger Sondermüll in kostspieliger Weise entsorgt werden müssen.

Aufgabe der Erfindung ist es, das in Anspruch 1 gattungsgemäß zugrundegelegte Blechbauteil bzw. das in Anspruch 4 gattungsgemäß zugrundegelegte Verfahren dahingehend zu verbessern, daß ohne Qualitätseinbußen bezüglich der Haftfestigkeit der Lackierung und der korrosionsschützenden Wirkung der korrosionsschützenden Haftschrift diese mit ökologisch geringeren Nachteilen bzw. Folgekosten aufgebracht werden kann.

Diese Aufgabe wird bei Zugrundelegung des gattungsgemäßen Blechbauteiles erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale von Anspruch 1 und bei Zugrundelegung des gattungsgemäßen Verfahrens durch die kennzeichnenden Merkmale von Anspruch 4 gelöst. Danach kommen Polysäuren zum Einsatz, die aus Homo- oder Copolymeren (Vinylverbindungen) von Carbonsäuren mit Doppelbindungen oder aus Homo- oder Copolymeren von Carbonsäuren und Carbonsäureestern mit funktionellen Gruppen, z. B. Hydroxygruppen bestehen, die auch blockiert sein können. Diese Polysäuren werden außerdem wahlweise mit Polymeren hoher Glasatemperatur, z. B. über 100°C, wie beispielsweise Phenol-, Harnstoff- oder Epoxidharzen als schichtverdichtende Polymere oder mit niedermolekularen, wasserlöslichen Carbonsäuren — mit zwei bis dreißig Kohlenstoffatomen in der Kette — oder mit beidem kombiniert, wodurch die korrosionsschützende Wirkung auf ein sehr hohes Ergebnis gesteigert wird. Die Polysäureschicht wird durch Erhitzen immobilisiert, dabei wird die Schicht infolge einer Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) in Wasser unlöslich.

Es wurde festgestellt, daß die korrosionsschützende Wirkung der erfindungsgemäß formulierten und applizierten Polysäuren im wesentlichen darauf zurückzuführen ist, daß die Naßhaftfestigkeit der Polysäureschicht, die eine gute Haftfestigkeit bei Einwirkung

von Wasser und auch einen wirkungsvollen Korrosionsschutz herbeiführt. Die Naßhaftfestigkeit der Haftschrift ist u. a. sehr wesentlich ursächlich für die spätere korrosionsschützende Wirkung der Schicht. Die erfindungsgemäß aufgebraute Polysäureschicht soll als Ersatz der bisher üblichen Phosphatierung und der kathodischen Tauchlackierung dienen und in der Funktion einer Haftschrift den notwendigen Korrosionsschutz gewährleisten.

Zwar ist es bekannt, daß Polysäuren — alleine oder als Copolymere mit Ester oder Aromaten — eine verbesserte Naßhaftfestigkeit von Lacken auf Metallen, z. B. Stahl oder Aluminium, ergeben (vgl. z. B. Z. Gao, H. Yamabe, B. Marold, W. Funke: "Verbesserung der Naßhaftfestigkeit organischer Beschichtungen auf Stahloberflächen" in "farbe + lack" 98 (1992), Seiten 917 ff.). Jedoch kann der geforderte, hohe Korrosionsschutz, wie er bisher bei Pkw-Lackierungen üblich und durch die Phosphatierschicht erreichbar ist, durch die Polysäuren allein nicht erreicht werden. Naßhaftfestigkeit und Korrosionsschutz laufen nämlich keinesfalls immer konform (vgl. z. B. R.A. Dickie: "Paint Adhesion, Corrosion Protection und Interfacial Chemistry" in "Progress in Organic Coatings" 25 (1994) 3—22 oder X.H. Jin, K.R. Gowers, J. D. Scantlebury: "The Effect of Environmental Conditions on the Adhesion of Paint to Metals" in JOC-CA 1988(3), Seite 78 ff.). Weiterhin ist es bekannt, daß sich Polyacrylsäure anodisch abscheiden läßt. Dieses Wissen konnte den Fachmann jedoch nicht zu der erfindungsgemäßen, sowohl ökologisch als auch bezüglich des Korrosionsschutzes relevanten Verbesserung des dünnen Haftschriftauftrages veranlassen.

Die Vorteile der Erfindung liegen in Folgendem:

— Im Vergleich zu bisherigen Systemen mit Polysäuren kann mittels der erfindungsgemäßen Haftschrift ein wesentlich höherer Qualitätsstand bezüglich des Korrosionsschutzes erreicht werden.

— Bisher war ein so wirkungsvoller Korrosionsschutz nur mit einer gemeinsamen Anwendung sowohl einer Phosphatierung als auch einer kathodischen Tauchlackierung erreichbar.

— Die allein durch die erfindungsgemäße Haftschrift erreichbare hohe Korrosionsschutzwirkung läßt eine wesentliche Prozeßvereinfachung zu; unter Auslassung einer KTL-Grundierung kann in einer — eventuell elektrophoretisch unterstützt — Tauchapplikation anschließend gleich der Fülllack aufgetragen werden.

— Durch eine — u. U. anodische — Abscheidung der Korrosionsschutzschicht wird ein sehr umweltfreundlicher Prozeß ohne Probleme einer Abwasserreinigung und/oder einer Schlammmentsorgung gewährleistet. Zudem können Polysäuren in Salzform eingesetzt werden, wodurch in Wasser schwerlösliche Polysäuren eingesetzt werden können.

Die elektrische Abscheidung hat weiterhin den Vorteil, daß die haftvermittelnden Säuregruppen der Polysäuren mehr zum Substrat hin orientiert werden und so mit der Metalloberfläche besser reagieren können.

— Die sehr guten Korrosionsschutzeigenschaften der Polysäuren sind werkstoffunabhängig und erlau-

gleichzeitige Phosphatierung von Stahl und Aluminium nicht möglich, da Aluminium das Phosphatierbad vergiftet.

Die Haftschrift braucht lediglich etwa 10 bis 500 Nanometer, vorzugsweise 50—200nm stark zu sein. Bereits diese geringe Lagenstärke bietet eine sehr wirkungsvolle Verbesserung der Naßhaftfestigkeit und der Schutzwirkung; sie kann in einer relativ kurzen Applikationszeit aufgebracht und ebenfalls in einer sehr kurzen Zeit eingebraunt werden. In zweckmäßiger Ausgestaltung der das Blechbauteil betreffenden Erfindung kann ferner vorgesehen sein, daß auf die schützende Haftschrift als unterste Lacklage eine Füllerschicht aufgebracht ist, die vorteilhafterweise durch Tauchapplikation (stromlos oder kathodisch) aufgetragen wird.

Bezüglich des verfahrensmäßigen Aspektes der Erfindung besteht eine zweckmäßige Ausgestaltung darin, daß die Haftschrift durch Eintauchen der Karosserie in ein Bad aufgebracht werden kann, wobei ferner das Aufbringen auf die eingetauchte Karosserie elektrophoretisch bei positiv gepoltem Werkstück, also anodisch unterstützt wird. Durch den anodisch unterstützten Schichtauftrag ergibt sich ein rascherer, ein geschlossener und ein orientierter Schichtaufbau. Das Immobilisieren der schützenden Haftschrift erfolgt vorteilhafterweise durch Erhitzen auf 50 bis 200°C, vorzugsweise auf 100 bis 150°C. Ferner kann das Immobilisieren der Haftschrift zweckmäßigerweise durch Vernetzung mittels funktioneller Gruppen in den Polymeren, die nicht an die Blechoberfläche adsorbiert sind, ergänzt oder unterstützt werden, wodurch ein in sich sehr geschlossener Filmverbund innerhalb der Haftschrift und auch eine sehr gute Bindung zur folgenden Schicht entsteht. Die Vernetzung kann innerhalb der Haftschrift und/oder mit der nachfolgenden Lackschicht erfolgen. Man kann die Haftschrift vor dem oder zugleich mit dem Einbrennen der nachfolgenden Lackschicht vernetzen.

Die Erfindung ist grundsätzlich universell zum Korrosionsschutz von Metallen einsetzbar und simultan auch auf unterschiedlichen Metallen anwendbar, beispielsweise auf Stahl, Aluminium oder Magnesium. Die Polysäure kann sowohl durch anodische Abscheidung als auch durch stromloses Tauchen appliziert werden.

Nachfolgend wird noch von einem Beispiel berichtet: Es wurden Prüfbleche (amerikanische Prüfbleche der Bezeichnung Q-Panel, in Deutschland vertrieben durch die Fa. Pausch) aus üblichem gewalztem Karosserie-Stahlblech (Werkstoffbezeichnung des Prüfbleches: RR-St 13) mit einer wäßrigen Polyacrylsäurelösung vorbehandelt und diese anschließend mit einem Zweikomponenten-Polyurethan-Klarlack beschichtet. Mit diesen Prüfblechen wurde die Naßhaftfestigkeit der Deckbeschichtung sowie die Korrosionsbeständigkeit geprüft.

Zur Vorbehandlung wurde eine Polyacrylsäure mit einer molaren Masse von 450 000 g/mol verwendet. Daraus wurde eine wäßrige Lösung gebildet, die 0,5 Gew.-% Polyacrylsäure enthält. Zur gleichmäßigen Abscheidung der Polysäureschicht wurden 5 Vol.-% Ethanol, bezogen auf die Gesamtmenge zugesetzt und zur Bindung von Wasserstoff bei der anodischen Abscheidung, d. h. zur Bildung eines blasenfreien Niederschlages wurden noch 0,315 Gew.-% Hydroxylammoniumsulfat zugegeben. Zum Applizieren der Polysäureschicht wurde diese aus der wäßrigen Lösung anodisch

schiedenen. Anschließend wurde das Prüfblech 10 Minuten lang bei 200°C getrocknet. Der Lack wurde in üblicher Lagenstärke sprühappliziert und eingebraunt.

Die Naßhaftfestigkeit wurde mit dem Klebebandabrisstest (tape peel test) bestimmt. Dazu wird die Probe eine bestimmte Zeit lang in destilliertes Wasser bei Raumtemperatur gelegt, die Probe anschließend geritzt, oberflächlich mit einem Tuch abgetrocknet und ein selbstklebendes Prüf-Klebeband bestimmter Breite und mit definierter und reproduzierbarer Haftklebeeigenschaft symmetrisch zum Ritz aufgeklebt. Wenn sich beim Abziehen des Klebebandes mehr als 10%, bezogen auf die Klebebandfläche, der Beschichtung von dem Prüfblech lösen, so ist der Test — bei der stattgefundenen Wässerungszeit — beendet. Löst sich weniger von der Beschichtung ab, so wird um ein weiteres Zeitintervall gewässert und an einem neuen Riß ein weiterer Klebebandtest durchgeführt. Wässern und Klebebandtest an einem neuen Riß werden — unter Verwendung vorgegebener, zunehmender Zeitintervalle für das Wässern — so oft wiederholt, bis sich die Beschichtung erstmals im Rißbereich vom Prüfblech löst. Die Zeitintervalle für die kummulierte Wässerungszeit der Probe bis zum Eintritt einer Lackablösung, angegeben in Stunden, wird als Maßzahl für die Naßhaftfestigkeit verwendet. Die solcherart ermittelte Naßhaftfestigkeit der Beschichtung auf dem Prüfblech betrug 1300h (etwa 54 Tage). Bei unvorbehandelten und unter sonst vergleichbaren Bedingungen beschichteten Prüfblechen löste sich die Beschichtung bereits nach 2h Wässerung.

Zur Ermittlung der Korrosionsbeständigkeit wird die Lackschicht mittels eines Erichsen-Stichels mit einem Riß definierter Querschnittsform und 1 mm Breite versehen, der die Beschichtung bis auf den Grundwerkstoff des Prüfbleches durchdringt; anschließend wird das Prüfblech mit der so geschädigten Beschichtung mit dem VDA-Wechseltest (VDA = Verband der deutschen Automobilhersteller) bewettert. Ein Prüfzyklus des VDA-Wechseltests dauert eine Woche und setzt sich aus einem 24h-Salzsprühtest, einem 96h-Klimawechseltest und einer 48h-Lagerung bei Raumtemperatur und etwa 50% Raumfeuchtigkeit zusammen. Der 96h-Klimawechseltest seinerseits umfaßt vier Zyklen einer 8h-Trocknung und einer 16h-Lagerung bei 40°C und 90% Raumfeuchtigkeit. Es wird an mehreren Stellen die Breite der Unterwanderung der Beschichtung gemessen und daraus der Mittelwert gebildet. Die Unterwanderungstiefe der Beschichtung ist ein Maß für die Korrosionsbeständigkeit, wobei ggf. die Zahl der Prüfzyklen mit angegeben wird. Entscheidend hierbei ist, auf eine wie große Breite die Beschichtung vom Untergrund gelöst oder gelockert ist. Mit der o.g. Beschichtung konnte eine Unterwanderung nach sieben Bewetterungszyklen von 15 bis 20 mm festgestellt werden. Zum Vergleich: Bei unvorbehandelten und unter sonst vergleichbaren Bedingungen beschichteten Prüfblechen betrug die Rostunterwanderung nach nur einem Bewetterungszyklus bereits 50 bis 60 mm.

Patentsprüche

1. Lackiertes Blechbauteil, insbesondere Fahrzeugkarosserie, mit einer schützenden Haftschrift gegen Korrosion unter der Lackierung unmittelbar auf der Blechoberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftschrift aus Polysäuren mit mindestens hundert COOH-Gruppen pro Polymermolekül ge-

- Homo- oder Copolymeren von Doppelbindungen enthaltenden Carbonsäuren und/oder
- Copolymeren von Carbonsäuren mit Vinylverbindungen und/oder
- Homo- oder Copolymeren von funktionelle Gruppen von Carbonsäureester enthaltenden Carbonsäuren,

wobei ferner die verwendeten Polysäuren kombiniert sind

- mit Polymeren mit einer Glastemperatur über 100°C und/oder
- mit niedermolekularen Carbonsäuren mit zwei bis dreißig Kohlenstoffatomen in der Kohlenstoffkette.

2. Blechbauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht 10 bis 500 Nanometer, vorzugsweise 50 bis 200 Nanometer stark ist.

3. Blechbauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die auf die Korrosionsschutzschicht aufgebrachte erste Lage der Lackierung eine Füllerschicht ist.

4. Blechbauteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polysäuren mit Phenol-, Harnstoff- oder Epoxidharzen kombiniert sind.

5. Verfahren zum Aufbringen einer Schicht einer schützenden Haftschrift auf ein Blechbauteil, insbesondere auf eine Fahrzeugkarosserie vor deren Lackieren, bei dem das Blechbauteil gereinigt und entfettet wird und bei dem anschließend eine Haftschrift auf der Oberfläche des Blechbauteils niedergeschlagen und dieser Belag anschließend auf der Blechoberfläche stabilisiert wird, gekennzeichnet durch die Gemeinsamkeit folgender Merkmale:

- als haftvermittelndes Polymer werden Polysäuren mit mindestens hundert COOH-Gruppen pro Polymermolekül verwendet, wobei die Polysäuren bestehen aus Homo- oder Copolymeren von Doppelbindungen enthaltenden Carbonsäuren und/oder aus Copolymeren von Carbonsäuren mit Vinylverbindungen und/oder aus Homo- oder Copolymeren von Carbonsäuren mit funktionellen Carbonsäureestern,

- dabei ist/sind die verwendete(n) Polysäure(n) kombiniert mit Polymeren einer Glas-temperatur über 100°C und/oder mit niedermolekularen Carbonsäuren mit zwei bis dreißig Kohlenstoffatomen in der Kohlenstoffkette,

- die haftvermittelnde Schicht wird aus einer wäßrigen Lösungen von Polysäuren bei einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,0 Gew.-% gebildet,

- das Stabilisieren der schützenden Haftschrift erfolgt in Form des Immobilisierens durch Erhitzen.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polysäure(n) der Haftschrift mittels funktioneller Gruppen, die nicht an das Substrat adsorbiert sind, inter- oder intramolekular oder zur nächsten Lackschicht vernetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polysäuren mit Phenol-, Harnstoff- oder Epoxidharzen kombiniert werden.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Immobilisieren der Haftschrift durch Erhitzen bei 50 bis 200°C, vorzugsweise 100

bis 150°C erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der Haftschrift durch Eintauchen der Karosserie in ein Bad erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der Haftschrift auf die in das Bad eingetauchte Karosserie elektrophoretisch, vorzugsweise anodisch unterstützt wird.

PRZYBYLS.001

L I E F E R S C H E I N	Kunde Nr.	Auftrag	Datum	Seite
Nr. L00000001			23.02.1998	001

Pos.Nr.	Lfd.Nr.	Menge	Land	Art	Dokument	Seiten	Inhalt	Lieferform
00000001	00000001	001	DE	C1	19524198	004	A	Druck

